Japane'se Patent Gazette No. 3-51611

Application Date: July 19. 1989

Application Number: 1-186560

Publication Date: March 6, 1991

Inventors: Shigeo Kondo;

Yokichi Urano;

Sadashige Horiguchi; and

Kazuo Tokuhashi

Applicant: Agency of Industrial Science and Technology

Title of The Invention

METHOD OF DECOMPOSING FREON

Related Part of Description of The Invention

The combustion method for decomposing Freon-12 will be compared with a thermal decomposition method, an oxidization method, a deoxidization method, a hydrolysis method and a microbe method, from the point of view of thermodynamics, and the results are as follows:

Thermal Decomposition Method

$$CCl_2F_2 \rightarrow C + Cl_2 + F_2$$

 $\Delta H = +114.0 \text{ Kcal/mol}$

Oxidization Method

$$CCl_2F_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + Cl_2 + F_2$$

$$\Delta$$
 H = +19.9 Kcal/mol

Deoxidization Method

$$CCl_2F_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2HF + 2HCl$$

 $\Delta H = -77.7 \text{ Kcal/mol}$

Hydrolysis Method

$$CCl_2F_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2HCl + 2HF$$

 $\Delta H = -38.3 \text{ Kcal/mol}$

Microbe Method

We think that it is equal to Hydrolysis Method.

Combustion Method

Reaction is equal to the formula (2).

 Δ H = -153.9 Kcal/mol

According to the chemical formulas, no reactions are occurred by the thermal decomposition method and the oxidization method.

The deoxidization method and the hydrolysis method are theoretically capable of occurring reactions, but they cannot progress reactions with hydrogen or water without much external heat.

However, by the combustion method, reaction progresses with directly using heat, which is generated by reaction of fuel and oxygen; the method is thermochemically advantageous, and no external heat source is required.

⑪特許出願公開

平3-51611 ⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

@Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)3月6日

F 23 G 7/06 B 01 D 53/34

N E 1 3 4

7815-3K 6816-4D

> 請求項の数 4 (全4頁) 審査請求 有

会発明の名称

フロンの分解方法

頭 平1-186560 ②特

願 平1(1989)7月19日 22出

平成元年5月10日発行の日刊工業新聞に掲載 特許法第30条第1項適用

70発明 者 沂 藤

雄 重

茨城県つくば市東1丁目1番地 化学技術研究所内

浦 ⑫発 明 者 @発 明 渚 堀 洋 吉 貞 玆 茨城県つくば市東1丁目1番地 化学技術研究所内 茨城県つくば市東1丁目1番地 化学技術研究所内

徳 繑 明 者 ⑫発

和 明

茨城県つくば市東1丁目1番地 化学技術研究所内

工業技術院長 の出 願

野

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

@指定代理人

工業技術院化学技術研究所長

明細曹

1. 発明の名称

フロンの分解方法

2. 特許請求の範囲

- 1. 水業または炭化水素系の燃料を助燃剤と し、酸素含有ガスによってフロンまたはフロン 含有物を燃烧させることを特徴とするフロンの 分解方法。
- 2. 酸素含有ガスが空気、酸素添加空気また は酸素である請求項1記載のフロンの分解方法。
- 3. 常圧または加圧下で燃烧させる構求項1 または2記載のフロンの分解方法。
- 4. フロンまたはフロン含有物を助燃剤およ び酸素含有ガスと混合し、この混合物に耐圧密 閉容器中で点火する請求項1、2または3記載 のフロンの分解方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は助燃剤を用いてフロンまたはフロン 。含有物を燃焼させ、分解する方法に関する。

(従来の技術)

フロンは極めて安定な化合物であり、しかも 無害で多くの有用な性質を有するため、これま でスプレー剤、発泡剤、冷媒等として多量に使 用されてきた。しかしながら、これを破壊処理 する技術はこれまで知られていなかった。

(発明が解決しようとする課題)

最近に至り、オゾン層破壊問題に見られる地 球環境問題がグローズアップされるようになっ たが、フロンを積極的に分解する技術は従来全 く確立されていない。

一般に有害廃棄物の破壊処理方法として焼却 法があるが、フロンは難分解性のため通常の焼 却法では全く分解されないとされている。

そこで本発明は、フロンを分解し無害化する ための効率的な方法を提供することを目的とす るものである。

{課題を解決するための手段}

上記目的を達成するための本発明のフロンの 分解方法は、水素または炭化水素系の燃料を助 燃剤とし、酸素含有ガスによってフロンまたは フロン含有物を燃焼させることを特徴とするも のである。

酸素含有ガスしては、空気、酸素添加空気または酸素が用いられ、燃焼は常圧または加圧下で行われ、点火はフロンまたはフロン含有物を助燃剤および酸素含有ガスと混合し、この混合物に耐圧密閉容器中で点火することに寄り行われる。フロンは不燃性である。

事実、フロンと酸素とは例え反応したとして も吸熱反応である。例えば、フロン - 12と酸素 の直接的反応は吸熱反応であり、熱力学的にも 無理がある。

しかしながら、熱力学的には、燃料、すなわち助燃剤、例えばメタンが存在すれば下記(I)のように反応し、この反応は229.9 Kcal/molの発熱反応となる。

CCI z F z + 20 z + CH a = 2CO z + 2HCI + 2HF (I) この反応では、左辺のどの化学結合も反応に よって、より強い結合に変化する。 すなわち、CI原子においては、CI-CからCI-H へ、F原子においてはF-C からF-H へ、そして C原子においてはC-F またはC-CIからCO2 中の C=Oへと変化しているが、これらはいづれも より強い結合への変化になっている。

他の〇原子、H原子に関しても同様である。 従って、(1)式の化学反応は無理なく自然に進 行する反応である。助燃剤が十分に存在すれば、 反応の活性化エネルギーは燃焼熱でまかなわれ ることになり、反応は自動的に進行し、熱化学 的に燃焼法は極めて有効な方法である。

この燃焼法を上記フロン-12 を例に熱力学的 観点から、熱分解法、酸化法、還元法、加水分 解法、微生物分解法と比較してみると下記のよ うになる。

熱分解法:

CC1 2 F 2 -- C + C12 + F 2

 Δ H = +114.0Kcal/mol

酸化法:

 $CCI_2F_2+O_2 \longrightarrow CO_2+CI_2+F_2$

 $\Delta H = +19.9$ Kcal/mol

逗元法:

CC1 2 F 2 + 4H 2 --- CH 4 + 2HF + 2HC1

 $\Delta H = -77.7 \text{Kcal/mol}$

加水分解法:

CC1 2 F 2 + 2H 2 0 --- CO2 + 2HC1 + 2HF

 $\Delta H = -38.3$ Kcal/mol

微生物法:

加水分解法と同じと考えられる。

燃烧法:

上記(2)式の反応

 Δ H = -153.9Kcal/mol

これらの化学式から明らかなとおり、熱分解 法や酸化法ではそもそも反応が起こらない。

還元法や加水分解法は原理的には実行可能であるが、反応の相手は水業や水であるから外部から相当加熱しないと反応は進行しない。

しかし、燃焼法では、燃料と酸素の反応熱を 直接内部で利用する形で反応が進むので、熱化 学的に有利であり、外部からの加熱も必要とし ない。

そこで本発明においては、燃料、すなわち助 燃剤を使用する。

助燃剤としては、水素または炭化水素系の燃料、例えばメタン、天然ガス、プロパン、重油等が用いられる。

また、燃焼に際しては、酸素含有ガス、例えば空気、酸素添加空気または酸素が用いられ、反応を促進するためには、反応系を加圧状態にするか、空気よりも酸素濃度の高い酸素添加空気または酸素を供給するか、またはこれら両者の併用が好ましい。

本発明において処理対象となるフロンとしては、上記に例として挙げたCCl 2 F 2 (フロン-12)の他にCCl 3 F(フロン-11)、CCl 2 FCClF 2 (フロン-113)、CCl F 2 CClF2 (フロン-114)、CClF2 CF3 (フロン-115)、CHClF 2 (フロン-22)等を挙げることができる。

また、本発明においては、フロン含有物、すなわち上記フロンと塩素系および非塩素系有機

化合物、空気等との混合物を処理対象とすることもできる。

助燃剤とフロンとの重量比は、1:1または それ以上である。

燃焼容器としては、バーナー等を用いた開放容器を使用することもできるが、フロンが通常ガス状であり、助燃剤、酸素含有ガスもガス状であるので密閉容器が好都合であり、容器にフロン、助燃剤、酸素含有ガスを供給した後に十分に攪拌することが好ましい。

点火は例えば火花放電または二クロム線への 通電によって行う。

燃焼によって上記(2)式のように、二酸化炭素、 水およびハロゲン化水素が形成される。

なお、ハロゲン化水素はアルカリに吸収させ て無客化される。

燃焼は常温、常圧で行うことができるが、上記のように反応をより速やかに進行させるためには、耐圧密閉容器中で5~10気圧に加圧したり、また酸素含有ガスによる酸素濃度の上昇を

はかることが好ましい。

圧力が10気圧以上であれば、反応はますます 促進される。

以下、本発明の実施例を述べる。

(実施例)

実施例1

特定フロン中、最も安定であり、破壊が困難と考えられるフロン-12 の燃焼による分解を行った。処理条件および結果は下記のとおりであった。

燃焼方法:酸素含有ガスとして空気を用いる 密閉容器中での燃焼。

容器の形状等: 内容約4.2 のステンレス製球 状容器

助燃剤:メタン

助燃剤/フロン重量比:1:1

初期条件:常温、常压

以上の条件のもとで、フロン-12、メタンおよび空気を容器に充塡して十分に提件し、容器 内中心でニクロム線の溶断によってガスに点火

した。燃焼処理は1秒以内に終了した。

容器内に残存するガスをアルカリ吸収塔を通して赤外セルに採取し、スペクトルを測定したところ、フロン-12 の破壊効率は約75%であった。

実施例2

酸素含有ガスとして加圧空気を供給して、容 器内圧力を5気圧とした以外は、すべて実施例 1と同じ条件で燃焼を行った。

この結果、破壊効率は著しく増加して97% 以上に達した。

実施例 3

酸素含有ガスとして酸素濃度約50%の酸素 添加空気を使用した以外は、実施例1と同一条 件で燃焼を行った。

破壊効率は99%以上に達した。

(発明の効果)

以上述べたとおり、本発明によれば、フロンを助燃剤と混合し燃焼させることによって無力学的に有利な反応とすると共に、単純を燃焼、

焼却でフロンを完全に分解することができる。 更に、加圧、高酸素濃度ガスの使用下におい ては、著しく反応を促進することができる。

特許出願人 工業技術院長 杉 浦 賢指定代理人 工業技術院化学技術研究 (中華)